

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-338683

(P2001-338683A)

(43) 公開日 平成13年12月7日 (2001.12.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 10/40  
4/02  
4/58

識別記号

F I

H 01 M 10/40  
4/02  
4/58

テ-マコ-ト<sup>8</sup> (参考)

A 5 H 0 2 9  
C 5 H 0 5 0  
D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-157055(P2000-157055)

(22) 出願日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(72) 発明者 菊池 政博

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化  
学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 米川 文広

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化  
学工業株式会社研究開発本部内

(74) 代理人 100098682

弁理士 赤塚 賢次 (外1名)

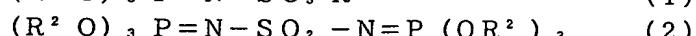
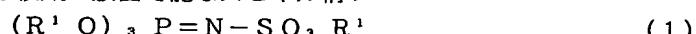
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【課題】 スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を主たる正極活物質とした非水電解液電池において、マンガンの溶出を抑制し、保存特性及びサイクル寿命特性の優れた非水電解液電池を提供すること。

【解決手段】 リチウムを吸蔵・放出可能なスピネル構\*



(式中、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は、同一又は異なって、1価の有機基を示す。) から選ばれたホスファゼン誘導体の少な

\*造を有するリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、リチウムイオンを吸蔵又は放出可能な負極と、リチウムイオン及びマンガン溶出抑制剤を含む非水電解液とからなる非水電解液電池において、前記マンガン溶出抑制剤を、次式 (1) 及び (2) ;

くとも1種以上とする。



種以上であることを特徴とする非水電解液電池を提供するものである。

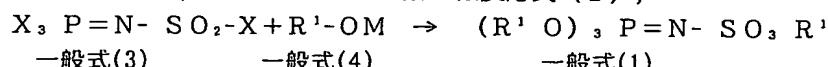
## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の非水電解液電池で使用される非水電解液は、マンガン溶出抑制剤である前記一般式(1)及び前記一般式(2)から選ばれるホスファゼン誘導体の少なくとも1種以上と、リチウム塩を含有する溶液であり、好ましくは、当該ホスファゼン誘導体と非プロトン性有機溶媒を混合した混合溶媒にリチウム塩を溶解した溶液である。

【0010】本発明において、前記一般式(1)で表されるホスファゼン誘導体の式中、R<sup>1</sup>の1価の有機基としては、炭素数1~10の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基又はハロゲン原子で置換された炭素数1~10の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基又はハロゲン原子で\*



(式中、Xはハロゲン原子を示す。)

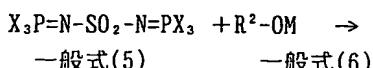


一般式(3) 一般式(4)

(式中、Mはアルカリ金属を示し、X及びR<sup>1</sup>は前記に同じ。)

【0012】すなわち、上記反応式(1)において、一般式(3)で表されるハロゲン化ホスファゼン誘導体は、ハロゲン化燐とスルファミン酸を有機溶媒中で反応させることにより容易に得ることができる。この場合、ハロゲン化燐に対するスルファミン酸のモル比は、通常0.4~1.0、好ましくは0.5~0.6、反応温度は、通常80~150°C、好ましくは90~110°Cであり、反応時間は、通常3~24時間、好ましくは6~12時間である。反応溶媒としては、ハロゲン化燐及びスルファミン酸が溶解するもので、かつ不活性なものであれば特に制限されないが、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素及び塩化メチレン等のハロアルカン類等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を組合わせて用いることができる。ハロゲン原子としては塩素原子が好ましい。反応終了後は乾燥、精製等の常法により目的物を得ればよい。

【0013】前記反応式(2)において、前記一般式(1)で表されるホスファゼン誘導体は、前記一般式(3)で表されるハロゲン化ホスファゼン誘導体と前記一般式(4)で表されるアルコラート類を有機溶媒中で反応させることにより容易に得ることができる。ハロゲン



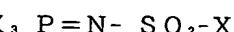
一般式(5) 一般式(6)

(式中、M及びXは前記に同じ、R<sup>2</sup>は前記R<sup>1</sup>と同義である。)

\*置換されてもよい一般式；CH<sub>3</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (式中、nは1~5の整数)で示される基が好ましい。かかるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ヘキシリ基、イソヘキシリ基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、n-デシル基、イソデシル基等が挙げられる。式CH<sub>3</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-において、好ましいnの数は1~3であり、特に好ましい数は1である。また、置換基であるハロゲン原子としては特に制限されないが、塩素原子又はフッ素原子が好ましい。

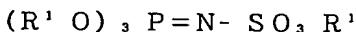
【0011】かかる前記一般式(1)で表されるホスファゼン誘導体の製造方法は、例えば、下記反応式(1)及び反応式(2)による方法が挙げられる。

反応式(1)；



一般式(3)

※反応式(2)；

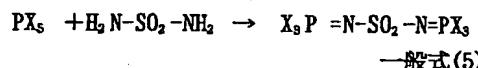


一般式(1)

ン化ホスファゼン誘導体に対するアルコラート類のモル比は、通常0.5~6、好ましくは3.6~4.4である。反応温度は、通常-50~50°C、好ましくは-30~-10°C、反応時間は、通常0.5~24時間、好ましくは3~12時間である。反応溶媒としては、ハロゲン化ホスファゼン誘導体とアルコール類が溶解でき、かつ不活性な溶媒であれば特に限定はなく、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられ、このうち、1種又は2種以上を組合わせて用いることができる。反応終了後は抽出、脱水、乾燥等の常法により目的物を得ればよい。

【0014】一方、本発明において、前記一般式(2)で表されるホスファゼン誘導体の式中、R<sup>2</sup>の1価の有機基としては、前記一般式(1)のR<sup>1</sup>と同様のものが挙げられる。前記一般式(2)で表されるホスファゼン誘導体の製造方法は、公知の方法により製造することができ、例えば、下記反応式(3)及び反応式(4)による方法が挙げられる。

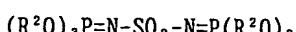
【0015】反応式(3)；



一般式(5)

(式中、Xはハロゲン原子を示す。)

反応式(4)；



一般式(2)

【0016】すなわち、上記反応式(3)において、一

般式(5)で表されるハロゲン化ホスファゼン誘導体

は、ハロゲン化燐とスルファミドを有機溶媒中で反応させることにより容易に得ることができる。この場合、ハロゲン化燐に対するスルファミドのモル比は、通常0.4~1、好ましくは0.4~0.6、反応温度は、通常80~120°C、好ましくは100~120°Cであり、反応時間は、通常1~6時間、好ましくは2~4時間である。反応溶媒としては、ハロゲン化燐及びスルファミドが溶解するもので、かつ不活性なものであれば特に限定はないが、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン及び1,1,2,2-テトラクロロエタン等のハロアルカン類等が挙げられ、これらは1種又は2種以上組合せて用いることができる。反応終了後は乾燥、精製等の常法により目的物を得る。

【0017】前記反応式(4)において、前記一般式(2)で表されるホスファゼン誘導体は、前記一般式(5)で表されるハロゲン化ホスファゼン誘導体と前記一般式(6)で表されるアルコラート類を有機溶媒中で反応させることにより容易に得ることができる。前記一般式(5)で表されるハロゲン化ホスファゼン誘導体に対する前記一般式(6)で表されるアルコラート類のモル比は、通常5~7、好ましくは5.6~6.6である。反応温度は、通常-50~0°C、好ましくは-30~-10°C、反応時間は、通常2~24時間、好ましくは3~12時間である。反応溶媒としては、前記ハロゲン化ホスファゼン誘導体と前記アルコール類が溶解でき、かつ不活性な溶媒であれば特に限定はなく、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等の1種又は2種以上が挙げられ、このうち、1種又は2種以上を組合せて用いることができる。ハロゲン原子及びアルカリ金属としては、特に制限されない。また、反応終了後は濾過、乾燥等の常法により目的物を得る。

【0018】本発明の非水電解液電池の電解液には、前記したホスファゼン誘導体の製造方法で、不可逆的に混入する不純物が含有されていても、電池性能を損なわない範囲であれば差し支えなく、例えばリン酸エステル、炭酸エステル等の難燃性化合物と併用することもできる。

【0019】本発明の非水電解液電池の電解液には、前記ホスファゼン誘導体と非プロトン性有機溶媒を混合した混合溶媒を用いることが好ましい。非プロトン性有機溶媒としては、特に制限されないが、例えば、アーブチラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、スルホラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルアセテート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネー

ト、ブチレンカーボネート、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジン、ジエチルエーテル、1,3-ブロバンサルトン等のエーテル化合物やエステル化合物が挙げられ、これらは1種又は2種以上で用いられる。

【0020】前記マンガン溶出抑制剤であるホスファゼン誘導体の配合割合は、非水電解液中、体積分率にして、通常0.01~10v/v%、好ましくは0.05~5v/v%の範囲である。この理由は、添加量が0.01v/v%未満では、本発明で用いる正極活物質のリチウムマンガン複合酸化物のマンガン溶出を十分に抑えることができず、電池性能の向上が乏しいものとなるため好ましくない。一方、10v/v%を越えると、マンガンの溶出を抑制する効果が飽和することから、工業的に有利でない。

【0021】非水電解液中に溶解させるリチウム塩としては、非プロトン性溶媒に溶解するものであれば特に限定されないが、例えば、LiClO<sub>4</sub>、LiCl、LiBr、LiI、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、LiSbF<sub>6</sub>、LiB<sub>10</sub>C<sub>11</sub>、LiSiF<sub>6</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、低級脂肪酸カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム及び4フェニルホウ酸リチウム等が挙げられ、これらのリチウム塩は、1種又は2種以上で用いられる。これらのリチウム塩の好ましい添加量は、上記溶媒1kgに対して0.1~3モル、好ましくは0.5~2モルである。

【0022】本発明の非水電解液電池の電解液には、放電や充電特性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノンとN,N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホニアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリール化合物、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩等が挙げられる。

【0023】本発明の非水電解液電池において、正極活物質としては、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物であればその製造履歴等に関係なく用いることができ、例えば下記一般式(7)；

$Li_x Mn_{2-x} Me_y O_{4-z}$  (7)

(式中、 $Me$ は $Mn$ 以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、 $x$ は $0 < x < 2.0$ 、 $y$ は $0 \leq y < 0.6$ 、 $z$ は $0 \leq z < 2.0$ の値をとる。)で示されるリチウムマンガン複合酸化物が好ましく用いられる。本発明の非水電解液電池の正極は、正極集電体上に上記正極活物質、導電剤及び結着剤等からなる正極合剤を集電体上に塗布、乾燥することにより作成される。

【0024】本発明の非水電解液電池の負極は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、集電体上に塗布、乾燥することにより作成される。集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。負極材料としては、負極材料としては、公知の負極材料を用いることができ、例えば、金属リチウム、リチウムとアルミニウム、インジウム、鉛、又は亜鉛等との合金、 $Ag_2O$ 、 $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $V_2O_5$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、 $ZnO$ 、 $Mo_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $SnSiO_3$ 、 $In_2Sn_2O_7$ 等の結晶性の複合酸化物、錫酸化物を主体とした周期律表1族、第2族、第13族、第14族、第15族、遷移金属、ハロゲン元素から選ばれる1種以上を含む非晶質の複合金属酸化物、リチウムをドープ・脱ドープすることができる炭素材料等が挙げられる。

【0025】このような炭素材料としては、例えば、難黒鉛化炭素材料やグラファイト系炭素材料が挙げられる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素繊維、有機高分子材料焼成体、炭素繊維、活性炭等が挙げられる。コークス類としては、例えばピッチコークス、石油コークス、石炭コークス等が挙げられる。なお、ここで有機高分子材料焼成体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等の有機高分子材料を所望の温度で焼成し、炭素化したものである。

【0026】正極合剤及び負極合剤の電極合剤には、導電剤、結着剤及びフィラーなどを添加することができる。導電剤としては、構成された電池において、化学変化をおこさない電子伝導性材料であれば特に限定されないが、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、炭素繊維や金属粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体等の導電性材料が挙げられ、これらの1種又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0027】結着剤としては、特に限定されないが、例えば、デンプン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、シアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルビロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリブロビレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPM)、スルホン化EPM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシ

ドなどの多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーなどが挙げられ、これらの1種又は2種以上の混合物として用いられる。

【0028】フィラーとしては、構成された電池において、化学変化をおこさない繊維状材料であれば特に限定ではなく、通常、ポリブロレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が挙げられる。

【0029】本発明の非水電解液電池において、上記した正極、負極間にセパレーターを介在させることができが両極の接触による電流の短絡を防ぐことができるため好ましい。セパレーターとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリブリビレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等を挙げることができ、特に厚さ $20 \sim 50 \mu m$ 程度のポリブロビレン又はポリエチレンの微孔性フィルムを用いることが、両極の接触を確実に防止することができ、かつ電解液を通すことができる点で好ましい。

【0030】本発明の非水電解液電池のその他の構成部材としては、通常使用されている公知のものを用いることができる。また、非水電解液電池の形態としては、特に制限されず、ボタンタイプ、ペーパータイプ、コインタイプ、角型又はスパイラル構造の筒型電池等の種々の形態が挙げられ、これらは、薄型、大型等の種々の大きさにことができる。

【0031】本発明の非水電解液電池は、正極活物質としてスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用いる非水電解液電池において、有機溶媒をベースにした電解液にマンガン溶出抑制剤であるスルホニル基を有する特定のホスファゼン誘導体を含有させることにより、前記リチウムマンガン複合酸化物のマンガンの溶出を抑え、負極の活物質表面へのマンガンイオンの析出を防止できるので、優れた放置特性及び充放電サイクル特性を有する。

【0032】

【実施例】次に、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

参考例1 (ホスファゼン誘導体Aの調製)

攪拌機を付けた四つ口フラスコに五塩化燐639.5g (3.06モル)、スルファミン酸97.1g (1.54モル)及びクロロベンゼン1Lを仕込み、窒素雰囲気中で4時間、100~105°Cで反応させた。反応終了後、常法により、乾燥、蒸留精製して、トリクロロホスファゾスルホニルクロライド265.7g (収率68.8%)を得た。次いで、攪拌機を付けた四つ口フラスコに上記で得たトリクロロホスファゾスルホニルクロライド97.3g (0.39モル)とTHF 700mLを仕込み、エチレングリコールモノメチルエーテルのアルコラート溶液(1.62モル)を、窒素雰囲気中で、-4

0～-35°Cで一昼夜攪拌下に反応させた。反応終了後、酢酸で中和した。次いで、水洗後クロロホルムで抽出して得られた有機層を脱水、濃縮して、次式；  
 $(CH_3OCH_2CH_2O)_3P=N-SO_2-OCH_2CH_2OCH_3$   
 で示されるホスファゼン誘導体Aを129.2g(収率81.3%)を得た。

【0033】(ホスファゼン誘導体Aの同定データ)  
 元素分析；構造式 $C_{12}H_{28}N_2O_{10}PS$ (分子量409.38)に対する

計算値；H:6.89%、C:35.20%、N:3.42%、S:7.83%

実測値；H:7.45%、C:34.88%、N:3.51%、S:8.02%

$^1H$ -NMR(ppm,  $CDCl_3$ ) $\delta$ :3.20(s,12H)、3.43～3.49(m,8H)、4.07～4.10(m,2H)、4.16～4.22ppm(m,6H)

$^{31}P$ -NMR(ppm,  $CDCl_3$ ) $\delta$ :-1.77(m)

MASS(FAB)m/z:410(M+1)+

IR;  $\nu$ (KBr)  $cm^{-1}$ ; 2890、1455、1372、1262、1200、1133、1041、991、843

【0034】参考例2(ホスファゼン誘導体Bの調製)

攪拌機を付けた四つ口フラスコに五塩化 manganese 6.6g(0.317モル)、スルファミド15g(0.156モル)を仕込み、窒素雰囲気中で1時間、120°Cで反応させた。反応終了後、過剰の五塩化 manganese を昇華で除去し、ビス(トリクロロホスファゾ)スルホン57g(収率100%)を得た。次いで、攪拌機を付けた四つ口フラスコに上記で得たビス(トリクロロホスファゾ)スルホン4.6g(0.126モル)とTHFを仕込み、THF 0.4Lにエチレングルコールモノメチルエーテルのアルコート溶液(0.86モル)を溶液させたTHF溶液を、窒素雰囲気下で滴下し、-20～-15°Cで一昼夜攪拌下に反応させた。反応終了後、濾過、乾燥して次式；\*

\* $(CH_3OCH_2CH_2O)_3P=N-SO_2-N=P(OCH_2CH_2OCH_3)_3$

で示されるホスファゼン誘導体Bを4.5g(収率59%)を得た。

【0035】(ホスファゼン誘導体Bの同定データ)

元素分析；構造式 $C_{18}H_{42}N_2O_{14}P_2S$ (分子量604.53)に対して

計算値；H:7.00%、C:35.76%、N:4.63%、S:5.30%

実測値；H:7.87%、C:35.39%、N:4.58%、S:5.42%

$^1H$ -NMR(ppm,  $CDCl_3$ ) $\delta$ :3.38(s,3H)、3.61～3.65(m,2H)、4.35～4.41(m,2H)

$^{31}P$ -NMR(ppm,  $CDCl_3$ ) $\delta$ :-2.92(m)

MASS(FAB)m/z:605(M+1)+

IR;  $\nu$ (KBr)  $cm^{-1}$ ; 2890、1455、1372、1262、1200、1133、1041、991、843

【0036】実験例1～3

$LiMn_2O_4$  0.5gを120°Cで3日間真空乾燥した。次いで、露点-90～-100°Cのアルゴン雰囲気

下、容器に該 $LiMn_2O_4$ を入れ、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比で1:1に混合した溶液に $LiPF_6$ を1mol/Lの濃度で溶解させた溶液と、該溶液に対して、前記で調製したホスファゼン誘導体を10v/v%の濃度となるように添加し密閉した。次いで、密閉したままの状態で60°Cで24時間放置し、溶液を濾過した。次いで、ろ液1.0gにエタノール1.0gを加え、更に超純水で50mlにメスアップしたものをICP法によりMn濃度を測定した。その結果を表1に示した。なお、ホスファゼン試料を無添加のものを実験例3とした。

【0037】

【表1】

	実験例1	実験例2	実験例3
ホスファゼン誘導体	A	B	無添加
Mn濃度(mg/L)	32.4	26.7	56.1

【0038】表1の結果より、本発明のマンガン溶出抑制剤であるホスファゼン誘導体を非水電解液組成の溶液に添加したものは、リチウムマンガン複合酸化物のマンガンの溶出が抑制されていることがわかる。

【0039】実験例1～3及び比較例1

(リチウムイオン二次電池の作成) $LiMn_2O_4$  7.0重量%、黒鉛粉末2.0重量%、ポリフッ化ビニリデン1.0重量%混合して正極合剤とし、これをN-メチル-2-ピロリジノンに分散させて混練ペーストを調製した。該混練ペーストをアルミ箔に塗布した後、乾燥、プレス

して直径15mmの円盤に打ち抜いて正極板を得た。この正極板を用いて、セパレーター、負極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の各部材を用いてリチウム二次電池を作製した。負極としては金属リチウム箔、電解液としてはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1混合液1リットルに $LiPF_6$  1モルを溶解し、更に、前記実験例で調製したホスファゼン誘導体A及びBを表2の割合で添加したものを用いた。なお、ホスファゼン誘導体を電解液に含まない非水電解液二次電池を作成して比較例1とした。上記で作成した電池に

ついて、25°C及び50°Cで作動させ、容量維持率及び電解液中のマンガンイオン濃度を測定した。

【0040】(容量維持率の測定)正極に対して0.2mA/cm<sup>2</sup>で4.3Vまで充電した後、3.5Vまで放電させる充放電を1サイクル行い、放電容量を測定した。次いで、50°Cにて上記放電容量の測定における充放電を20サイクル行い、下記式により容量維持率を算出した。

\*容量維持率(%) = (20サイクル目の放電容量) × 100 / (1サイクル目の放電容量)

【0041】(非水電解液中の溶出マンガンイオン量の測定)50°Cにて充放電を20サイクル行なった後、電池を分解し、非水電解液中のマンガンイオン量を実験例1~3と同様に測定した。

【0042】

【表2】

	ホスファゼン誘導体		容量維持率 (%)	電解液中のマン ガニオン (mg/L)
	種類	添加量(V/V%)		
実施例1	A	1	97.0	13.1
実施例2	A	5	95.0	10.3
実施例3	B	1	98.0	14.2
実施例4	B	5	97.0	9.8
比較例1	—	—	93.0	27.5

【0043】表2の結果より、非水電解液に本発明のマンガン溶出抑制剤であるホスファゼン誘導体を所定量添加すると、リチウムマンガン複合酸化物からのマンガンイオン溶出を抑制し、容量維持率が高くすることができる。

【0044】

※【発明の効果】本発明によれば、マンガン溶出抑制剤であるホスファゼン誘導体を配合した非水電解液を使用した非水電解液電池は、正極活物質のリチウムマンガン複合酸化物から溶出するマンガンイオンの溶出を抑制することが出来、充放電サイクル特性及び放置特性が優れるという効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 和久井 淳

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化  
学工業株式会社研究開発本部内

(72)発明者 鎌田 智久

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化  
学工業株式会社研究開発本部内

F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL02 AL03

AL04 AL06 AL07 AL08 AL12

AL18 AM02 AM03 AM04 AM05

AM07 DJ08 DJ09 EJ11 HJ01

HJ02

5H050 AA07 AA09 BA17 CA09 CB02

CB03 CB04 CB05 CB07 CB08

CB09 CB12 CB29 DA09 DA13

EA22 HA01 HA02